

**PCT**

REC'D 23 APR 2001

WIPO

PCT

**RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

(article 36 et règle 70 du PCT)

10


Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 15/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J39/12		
Déposant RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.  
☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 19.04.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Glod, G N° de téléphone +49 89 2399 7373 

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01587

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-7                      version initiale

### Revendications, N°:

1-13                    version initiale

### Dessins, feuilles:

1/3-3/3                version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01587

- ☐ de la description, pages :  
☐ des revendications, n<sup>os</sup> :  
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-13 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-13 Non : Revendications

- 2. Citations et explications**  
**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-0 761 636

D2: Chiarizia et al.: 'Diphonix® resin: a review of its properties and applications' Separation Science and Technology, vol. 32, no. 1-4, 1997, pages 1-35

2. D1 décrit un procédé permettant d'enlever les ions de fer de la solution produite durant l'oxydation de cyclohexanol avec de l'acide nitrique en acide adipique en présence de sels de cuivre et de vanadium. Après avoir enlevé l'acide adipique la solution est traitée avec une résine échangeuse d'ions comprenant des groupes sulfoniques pour adsorber les ions métalliques. La résine est ensuite lavée avec de l'acide nitrique et l'éluat est ensuite traité par une seconde résine échangeuse contenant des groupements aminophosphoniques qui adsorbent spécifiquement les ions de fer.

D2 décrit les propriétés des résines 'Diphonix®' qui contiennent des groupements acides diphosphoniques et ont une forte affinité pour le Fe(III).

D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche. Le sujet des revendications 1 et 5 de la présente demande se distingue de D1 par le type de résine utilisée et par le fait qu'une seule résine soit utilisée.

Le problème à résoudre est de trouver un nouveau procédé permettant de séparer sélectivement le fer d'autres ions métalliques, notamment des ions vanadiums et de recycler de façon très performante les catalyseurs d'oxydation de composés organiques.

Ce problème est résolu en utilisant une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques qui permet de séparer sélectivement le fer du vanadium. Aucun des documents mentionnés dans le rapport de recherche

donne une indication que ladite résine adsorbe sélectivement le fer par rapport au vanadium. Bien que D2 montre la forte affinité de 'Diphonix®' pour le fer, le vanadium n'est pas mentionné dans D2. Les exemples comparatifs de la présente demande montrent qu'une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques permet d'éliminer la majeure partie des ions fer de la solution sans perte des ions vanadium faisant partie du catalyseur.

Le sujet des revendications indépendantes 1 et 5 ainsi que le sujet des revendications dépendantes 2-4 et 6-8 sont donc considérés comme nouveau et impliquant une activité inventive.

Comme le sujet de la revendication 9 est un procédé de fabrication d'acide adipique utilisant le procédé selon la revendication 1 pour recycler le catalyseur, ladite revendication et les revendications dépendantes 10-13 sont aussi considérés comme nouveau et impliquant une activité inventive.

**Concernant le point VIII**

**Observations relatives à la demande internationale**

3. Le terme 'acides' manque dans la revendication 9 entre les mots 'groupements' et 'diphosphoniques'; comme la revendication 12 dépendante de la revendication 9 et les revendications 1 et 5 mentionnent les 'groupements acides diphosphoniques' ledit terme doit être ajouté pour des raisons de clarté (Art. 6 PCT).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/76661 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B01J 39/12,  
C22B 3/00, B01J 38/74, C07C 51/31, 51/47

Lyon (FR). LOGETTE, Sébastien [FR/FR]; 31, rue  
Lortet, F-69007 Lyon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01587

(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, B.P. 62,  
F-69192 Saint-Fons (FR).

(22) Date de dépôt international: 8 juin 2000 (08.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (*national*): BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IN,  
JP, KR, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

(30) Données relatives à la priorité:  
99/07790 15 juin 1999 (15.06.1999) FR

Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-  
DIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR];  
25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): GOTTE-  
LAND, Patrice [FR/FR]; 137, rue Duguesclin, F-69006

(54) Title: SELECTIVE SEPARATION OF IRON BY TREATMENT WITH AN ION-EXCHANGING RESIN COMPRISING  
DIPHOSPHONIC ACID GROUPS

(54) Titre: SEPARATION SELECTIVE DU FER PAR TRAITEMENT AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS COMPRE-  
NANT DES GROUPEMENTS ACIDES DIPHOSPHONIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a method for the selective separation of iron from other metal ions in particular ions present in certain oxidation catalysts. The invention also concerns a method for recycling oxidation catalysts in the oxidation reaction of alcohols and/or ketones into carboxylic acids and more particularly the oxidation of cyclic alcohols and/or cyclic ketones into dicarboxylic acids such as oxidation of cyclohexanol and/or cyclohexanone into adipic acid. Said method consists in treating the solution containing the oxidation catalyst, before recycling it, with an ion exchanging resin for selectively separating the iron from other metal elements in particular copper and vanadium, the ion exchanging resin comprising diphosphonic acid groups (for example, Diphonix).

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour séparer sélectivement le fer d'autres ions métalliques notamment des ions présents dans certains catalyseurs d'oxydation. Elle se rapporte également à un procédé de recyclage des catalyseurs dans la réaction d'oxydation d'alcools et/ou cétones en acides carboxyliques et plus particulièrement l'oxydation d'alcools cycliques et/ou cétones cycliques en acides dicarboxyliques tels que l'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone en acide adipique. Ce procédé consiste à traiter la solution contenant le catalyseur d'oxydation, avant son recyclage, par une résine échangeuse d'ions permettant de séparer sélectivement le fer des autres éléments métalliques notamment du cuivre et du vanadium. La résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques (e.g. Diphonisc).

WO 00/76661 A1

SEPARATION SELECTIVE DU FER PAR TRAITEMENT AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS  
COMPRENANT DES GROUPEMENTS ACIDES DIPHOSPHONIQUES

5 L'invention concerne un procédé pour séparer sélectivement le fer d'autres ions métalliques notamment des ions présents dans certains catalyseurs d'oxydation.

Elle se rapporte également à un procédé de recyclage des catalyseurs dans la réaction d'oxydation d'alcools et éventuellement cétones en acides carboxyliques et plus particulièrement l'oxydation d'alcools cycliques et cétones cycliques en acides  
10 dicarboxyliques tels que l'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone en acide adipique.

Ainsi, il est connu de fabriquer de l'acide adipique par oxydation nitrique d'un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone. Cette oxydation est généralement réalisée en présence d'un catalyseur contenant du vanadium et du cuivre.

15 La solution récupérée après séparation des acides dicarboxyliques et notamment de l'acide adipique est traitée pour permettre le recyclage du catalyseur au niveau de la réaction d'oxydation.

Plusieurs procédés de traitement de cette solution ont été proposés. Par exemple, les métaux contenus dans la solution peuvent être extraits par traitement par des résines  
20 échangeuses d'ions. La solution épurée en métaux contient les sous produits de la synthèse de l'acide adipique, à savoir les acides glutarique et succinique. Un tel procédé est par exemple décrit dans le brevet US 3 965 164.

Toutefois, ce procédé ne permet pas une élimination des ions fers provenant notamment de la corrosion des installations. Ainsi, le catalyseur s'enrichit en fer à  
25 chaque cycle de recyclage. Cet enrichissement peut diminuer l'efficacité du catalyseur ou également polluer l'acide adipique fabriqué.

Plusieurs procédés ont été proposés pour éliminer au moins partiellement le fer sans perte de vanadium et de cuivre.

D'autres procédés consistent à éluer sélectivement et différenciellement le  
30 vanadium et le cuivre de la résine échangeuse d'ions en utilisant des solutions d'acide nitrique de concentration plus ou moins élevée ou des solutions d'élution contenant des acides différents tels que l'acide nitrique ou l'acide phosphonique (SU 690 320, US 3 554 692).

Toutefois, ces procédés ne permettent pas une élimination sélective du fer sans  
35 perte significative en vanadium ou cuivre compte tenu du rapport de concentration très faible en fer par rapport aux deux autres ions métalliques.

Pour remédier à ces inconvénients, la demande de brevet européen n° 0 761 636 propose un procédé qui consiste à traiter l'éluat contenant les ions fer, cuivre et vanadium par une seconde résine échangeuse d'ions contenant des groupements aminophosphoriques.

5 Bien qu'améliorant les procédés antérieurs, ce procédé ne permet pas d'éliminer la majeure partie des ions fer sans perte notamment d'ions vanadium, ce qui est très préjudiciable pour le procédé d'oxydation. En effet, ces résines peuvent avoir une sélectivité satisfaisante en fer par rapport au vanadium uniquement dans des conditions de pH très acide, nettement inférieur à 1, c'est à dire quand les composés métalliques  
10 sont contenus dans une solution d'acide nitrique concentrée, par exemple.

Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau procédé permettant de séparer sélectivement le fer d'autres ions métalliques, notamment des ions vanadium et donc de proposer un procédé très performant de recyclage du  
15 catalyseur d'oxydation de composés organiques, plus particulièrement d'alcools et/ou de cétones en acides carboxyliques, et encore plus préférentiellement de cyclohexanol et/ou cyclohexanone en acide adipique.

A cet effet, l'invention propose un procédé pour séparer sélectivement le fer contenu dans une solution en présence d'autres ions métalliques dont le vanadium.  
20 Ces solutions sont généralement des solutions provenant des procédés d'oxydation d'un composé organique en présence d'un catalyseur à base de vanadium.

Selon la caractéristique de l'invention, la solution contenant lesdits ions métalliques est traitée par une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acide diphosphonique.

25 Au cours de ce traitement, le fer est fixé par la résine, les ions métalliques comme notamment le cuivre et le vanadium restent dans la solution traitée.

Le procédé de l'invention permet de fixer sur la résine au moins 80 % du fer contenu dans la solution.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la solution à traiter contenant les  
30 ions métalliques a un pH très faible, avantageusement inférieur à 3 et de préférence inférieur à 2.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la résine échangeuse d'ions comprend également des groupements sulfoniques.

L'utilisation de résines comprenant des groupements acides diphosphoniques et  
35 éventuellement des groupements sulfoniques permet de manière remarquable de fixer le fer contenu dans une solution, sans fixer d'autres cations métalliques tels que le cuivre et plus particulièrement le vanadium.



Ce procédé s'applique plus particulièrement au recyclage des catalyseurs dans les réactions d'oxydation de composés organiques et plus particulièrement d'alcools et/ou cétones, en acides carboxyliques. Un tel procédé d'oxydation constitue également un objet de la présente invention.

5 En effet, dans ces procédés le fer est souvent un élément contaminant provenant principalement de l'attaque corrosive du matériel par le milieu d'oxydation.

On peut citer comme réactions d'oxydation dans lesquelles le procédé de l'invention permet un recyclage efficace du catalyseur, les réactions d'oxydation utilisant comme agent oxydant un composé choisi dans le groupe comprenant l'oxygène, l'air,  
10 les peroxydes, l'eau oxygénée, l'acide nitrique.

Comme exemple de réaction d'oxydation, on peut citer la réaction de déperoxydation de l'hydroxyperoxyde de cyclohexane.

Il s'applique notamment dans le procédé de fabrication d'acide adipique à partir de l'oxydation de cyclohexanol et/ou cyclohexanone, procédé qui est également un objet de  
15 la présente invention.

Dans de tels procédés, il est important d'un point de vue économique et pour éviter le rejet de métaux dans l'environnement, de recycler le catalyseur comprenant des éléments métalliques tels que, par exemple, le cuivre et/ou le vanadium, en minimisant les purges ou le flux de catalyseur non recyclé.

20 Toutefois, pour qu'un tel procédé de recyclage ne perturbe pas la réaction d'oxydation, il est nécessaire d'éviter le recyclage ou la concentration de certains produits ou sous produits qui ont un rôle de poison pour le catalyseur ou qui peuvent polluer les produits fabriqués.

Dans le cas de la fabrication de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone par un oxydant tel que l'acide nitrique, la corrosion des installations entraîne, notamment, la présence de fer dans le milieu réactionnel.

En conséquence, il est important pour le fonctionnement du procédé de prévoir une élimination du fer. Cette élimination doit être obtenue sans élimination des autres ions métalliques utilisés comme catalyseur de l'oxydation tels que le cuivre et le vanadium.

30 Le procédé de l'invention permet de réaliser cette élimination du fer par traitement de la solution contenant les différents ions métalliques récupérée après séparation des composés organiques et notamment du ou des acides carboxyliques formés. Cette élimination du fer est obtenue par traitement de ladite solution par une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques et  
35 éventuellement des groupements sulfoniques.

Après traitement, la solution comprend les ions métalliques à l'exception des ions fer, ceux-ci étant fixés sur la résine. La quantité fixée est avantageusement supérieure à 80 % de la quantité initialement présente dans la solution.

Ainsi, le procédé de l'invention permet de recycler une solution contenant les ions métalliques utiles pour la catalyse, avec une perte minimale desdits ions, et une absence des ions fer ou une présence de ceux-ci à une concentration très faible et non gênante.

Ainsi, dans le cas de la fabrication de l'acide adipique par oxydation d'un alcool  
5 et/ou une cétone par de l'acide nitrique, le traitement de la solution aqueuse contenant les ions métalliques provenant du catalyseur d'oxydation, à savoir préférentiellement du vanadium et du cuivre, par une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements diphosphoniques et éventuellement sulfoniques permet une élimination du fer provenant  
10 notamment de la corrosion des installations, et le recyclage d'une solution catalytique avec une perte minimale en éléments catalytiques, notamment en vanadium et en cuivre.

En outre, comme la concentration en fer dans le milieu réactionnel est maintenue à un niveau très faible, le procédé de l'invention permet une production d'acide adipique avec une teneur en fer très faible voire nulle.

Le traitement de la solution est réalisé dans un premier mode de réalisation après  
15 extraction de l'acide adipique et éventuellement séparation du vanadium précipité. La solution épurée en fer peut être ensuite traitée par une seconde résine échangeuse d'ions qui fixent la totalité des ions métalliques pour éviter un recyclage d'une solution contenant des sous-produits organiques de la réaction d'oxydation tels que l'acide glutarique et/ou l'acide succinique. La solution catalytique recyclée est constituée par la  
20 solution d'élution de ladite résine, solution généralement constituée par une solution d'acide nitrique.

Dans un second mode de réalisation, le traitement sur une résine échangeuse d'ions à groupements acides diphosphoniques et éventuellement à groupements sulfoniques peut être effectué sur la solution d'élution de la résine permettant de séparer  
25 les sous-produits organiques des ions métalliques et décrites ci avant.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la résine échangeuse d'ions à groupements diphosphoniques et éventuellement à groupements sulfoniques est régénérée par élution avec une solution d'acide minérale. Comme acides minéraux convenables, on peut citer l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique.

30 De préférence, il est préférable d'utiliser un acide identique à celui utilisé pour réaliser la solution catalytique d'oxydation, généralement l'acide nitrique, pour ainsi éviter une pollution du milieu réactionnel par un autre acide.

Toutefois, il est possible de régénérer la résine avec un acide différent puis de conditionner la résine avec l'acide identique à celui de la solution catalytique,  
35 par exempl l'acide nitrique, avant une nouv lle utilisation. Il est également possible de réaliser ce conditionnement par des lavages à l'eau de la résine pour éliminer l s traces d'acide d' lution.

Les conditions de mise en œuvre du traitement sur résine échangeuse d'ions conforme à l'invention sont les conditions classiques d'utilisation des résines. Ainsi la température de mise en œuvre de ce traitement peut varier de la température ambiante (20°C environ) à une température de 100°C environ, de préférence entre 30°C et 80°C.

- 5 De même, la concentration de la solution acide de régénération est classique. Elle peut être, par exemple, comprise entre 10% et 40% en poids.

Les résines échangeuses d'ions conformes à l'invention et comprenant des groupements acides diphosphoniques et éventuellement des groupements sulfoniques sont par exemple, celles décrites dans les brevets US 5 449 462 et 5 281 631.

- 10 Ces résines sont obtenues par polymérisation de différents monomères dont certains comprennent des groupements acide diphosphonique. La résine peut être une résine polystyrénique avec des groupements diphosphoniques.

La résine peut également comprendre des groupements carboxyliques et/ou des groupements sulfoniques.

- 15 Les procédés de fabrication de ces résines sont décrits dans les deux brevets américains cités ci-dessus. La description de leurs structures est également réalisée dans ces documents.

Ces résines sont notamment commercialisées par la société EICHROM Industries sous le nom commercial EICHROM DIPHONIX ®.

- 20 D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

### EXEMPLE 1

- 25 Dans un récipient, on introduit 600 ml d'une solution aqueuse contenant 1,3 % d'acide nitrique, 10 485 ppm d'ion de cuivre, 1353 ppm d'ion de fer et 281 ppm d'ion de vanadium.

On ajoute 50 ml de résine échangeuse d'ions commercialisée sous la dénomination EICHROM DIPHONIX ®.

- 30 Le milieu est mis sous agitation pendant des temps variables.

La concentration en métaux dans la solution est mesurée après des durées variables de mise en contact.

Le graphique 1 représente le pourcentage de métal fixé sur la résine en fonction de la durée de traitement.

- 35 De ce graphique, on constate aisément que le fer est fixé presque totalement sur la résine. Au contraire, de faibles quantités de vanadium et de cuivre sont fixées au début de l'opération, ces quantités restant constantes pendant toute l'opération.

Le traitement permet donc une séparation sélective du fer, des autres ions métalliques et notamment du vanadium.

### **EXEMPLES COMPARATIFS 2, 3**

5

Des essais similaires ont été réalisés avec des résines échangeuses d'ions comprenant des groupements aminophosphoniques conformément au brevet européen 0 761 636.

10 Les deux résines utilisées sont respectivement une résine commercialisée sous la dénomination PUROLITE S-940 et une résine commercialisée par la société ROHM & HAAS sous la dénomination commerciale C467.

Les graphiques 2 et 3 représentent le pourcentage d'ions métalliques fixés en fonction de la durée de traitement pour respectivement la résine S940 et C467.

15 Comme on peut le constater, ces résines fixent au maximum 60 % du fer présent dans la solution, mais surtout fixent presque totalement le vanadium.

En conséquence, ces résines utilisées dans les procédés de recyclage de catalyseurs d'oxydation à base de vanadium présentent un inconvénient majeur. En outre, elles ne permettent pas de réaliser la séparation sélective du fer par rapport au vanadium.

20

### **EXEMPLES 4, 5c, 6c**

L'exemple 1 est répété sur une solution contenant 19,9 % d'acide nitrique, 8875 ppm de cuivre 1192 ppm de fer et 165 ppm de vanadium.

25 Cette solution correspond à la solution d'éluats par l'acide nitrique d'une résine échangeuse de cations sur laquelle a été traitée une solution provenant d'un procédé d'oxydation de cyclohexanol par de l'acide nitrique.

Les résultats obtenus avec une résine EICHROM DIPHONIX ®, la résine PUROLITE S-940 et la résine RHOM & HAAS C467 sont représentés respectivement  
30 par les graphiques 4, 5 et 6.

Comme dans les exemples précédents, la résine conforme à l'invention permet de fixer une quantité importante de fer (au moins 60 % de la quantité initiale) en fixant un minimum des autres cations vanadium et cuivre.

35 Au contraire, les deux autres résines fixent simultanément au fer une quantité significativ de vanadium.

**EXEMPLE 7 - Régénération de la résine EICHROM DIPHONIX®**

Les résines chargées en fer obtenues dans les exemples 1 et 4 sont régénérées par élution avec différentes solutions acides par passage de 100 ml de solution d'élution sur 10 ml de résine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant. Ces résultats représentent le pourcentage d'ions métalliques récupérés par l'élution par rapport à la quantité fixée.

	Résine exemple 1			Résine exemple 4		
	Cu	Fe	V	Cu	Fe	V
HNO <sub>3</sub>	95	29	97	52	14	56
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91	35	95	50	21	53
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	87	50	90	45	37	50

**REVENDICATIONS**

- 1 - Procédé de séparation sélective du fer contenu dans une solution en présence d'autres ions métalliques dont le vanadium, caractérisé en ce qu'ils consistent à traiter la solution par une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions comprend des groupements sulfoniques.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution contenant les ions métalliques est à un pH inférieur à 3.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution précitée est issue d'un procédé d'oxydation de composés organiques en présence d'un catalyseur.
- 5 - Procédé de recyclage d'un catalyseur dans une réaction d'oxydation d'un composé organique en présence d'un catalyseur comprenant des éléments métalliques, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter la solution contenant le catalyseur après séparation d'au moins les composés résultant de l'oxydation, par une résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques pour fixer le fer contenu dans ladite solution, et à recycler ladite solution appauvrie en fer comme solution catalytique de la réaction d'oxydation.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions comprend des groupes sulfoniques.
- 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est mise en œuvre en utilisant comme agent oxydant un composé choisi dans le groupe comprenant l'oxygène, l'air, les peroxydes, l'eau oxygénée, l'acide nitrique.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est la réaction d'oxydation d'alcools et/ou céton s en acides carboxyliques.

9 - Procédé de fabrication d'acide adipique par oxydation de cyclohexanol et/ou cyclohexanone en présence d'un catalyseur à base d'éléments métalliques, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter la solution issue de l'oxydation contenant le catalyseur après séparation de l'acide adipique formé, par au moins une résine échangeuse d'ions  
5 comprenant des groupements diphosphoniques pour appauvrir ladite solution en ions fer, et à réutiliser ladite solution appauvrie en fer comme catalyseur de la réaction d'oxydation.

10 – Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur  
10 d'oxydation est à base de cuivre et vanadium.

11 - Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la solution contenant le catalyseur est une solution nitrique d'élution d'une résine échangeuse d'ions permettant de séparer les ions métalliques des acides carboxyliques sous-produits de la  
15 réaction d'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone en acide adipique.

12 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acide diphosphonique est régénérée par une solution acide.  
20

13 – Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la régénération de la résine est réalisée avec un acide différent de l'acide nitrique, ladite résine régénérée est conditionnée par une solution d'acide nitrique ou par lavage à l'eau avant une nouvelle utilisation.  
25

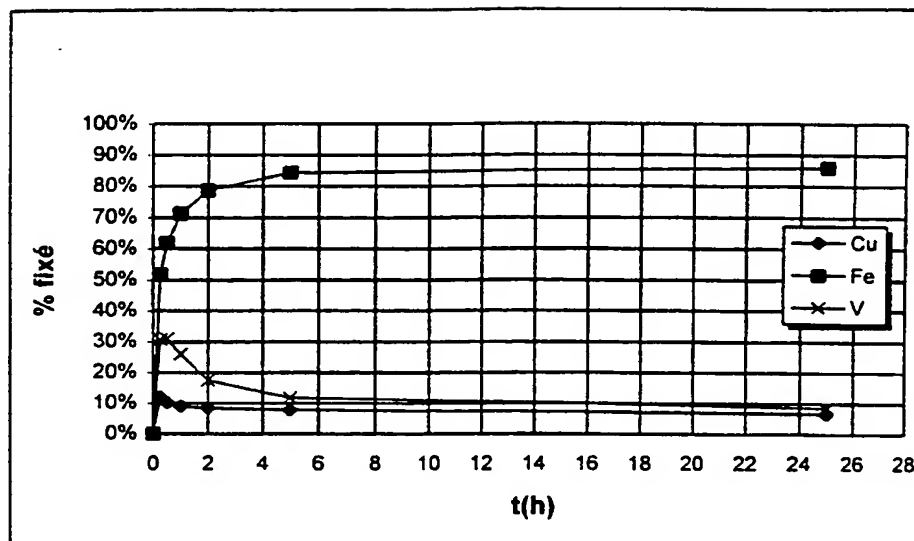


FIG. -1-

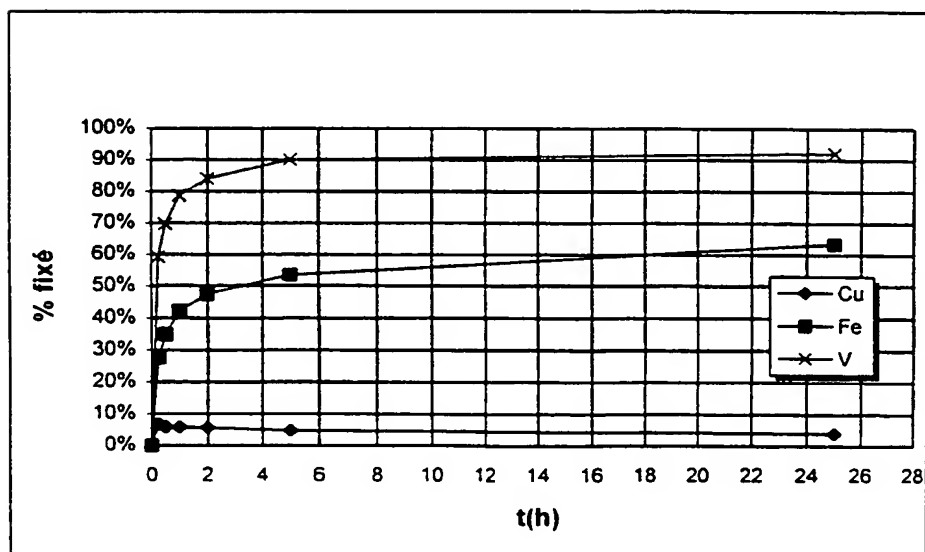


FIG.-2-



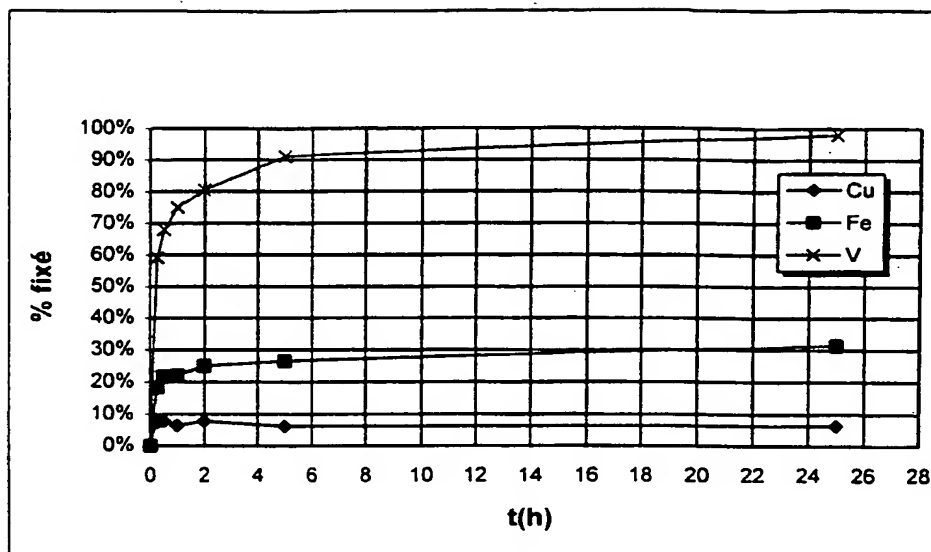


FIG.-3-

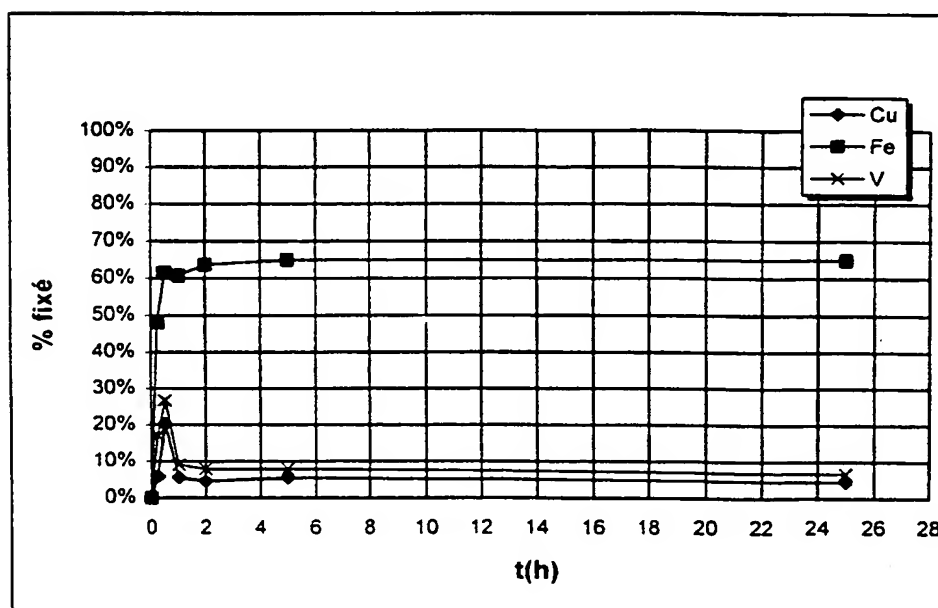


FIG. -4-

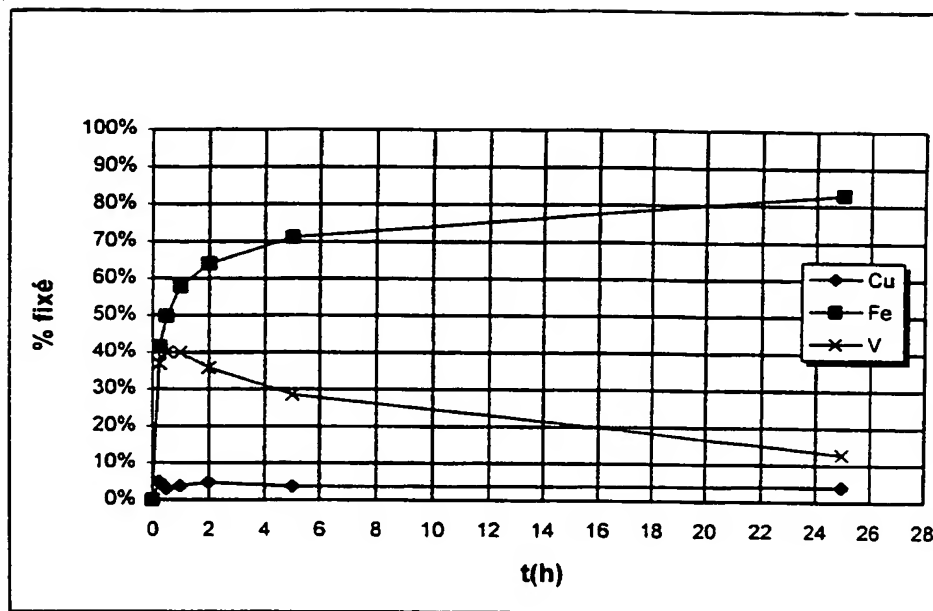


FIG. -5-

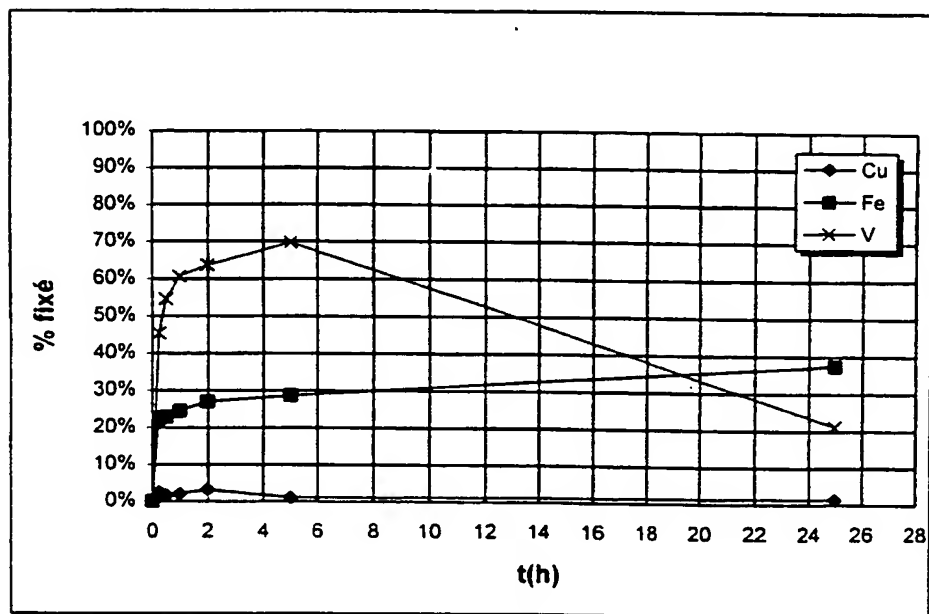


FIG. -6-

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 99065	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01587	International filing date (day/month/year) 08 June 2000 (08.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 39/12		
Applicant RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 12 January 2001 (12.01.01)	Date of completion of this report 19 April 2001 (19.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01587

**I. Basis of the report****1. With regard to the elements of the international application:\***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-7 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_ 1-13 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1/3-3/3 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

**2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.**

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

**3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:**

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

**4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:**

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

**5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\***

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1. Reference is made to the following documents:**

D1: EP-A-0 761 636

D2: Chiarizia et al: "Diphonix® resin: a review of its properties and applications" Separation Science and Technology, Vol. 32, No. 1-4, 1997, pages 1-35

2. D1 describes a method for removing iron ions from the solution produced during the oxidation of cyclohexanol using nitric acid to give adipic acid in the presence of copper and vanadium salts. After removing the adipic acid, the solution is treated with an ion-exchange resin containing sulphonic groups to adsorb the metal ions. The resin is then washed with nitric acid, following which the eluate is treated using a second exchange resin that contains aminophosphonic groupings and specifically adsorbs the iron ions.

D2 describes the properties of "Diphonix®" resins, which contain diphosphonic acid groupings and have a high affinity for Fe (III).

D1 is considered to be the closest prior art. The subject matter of Claims 1 and 5 of the present application differs from D1 by virtue of the type of resin used and the fact that only one resin is used.

The problem to be solved is that of providing a novel method for selectively separating iron from other metal ions, in particular vanadium ions, and for recycling organic compound oxidation catalysts in a highly efficient manner.

This problem is solved by using an ion-exchange resin that contains diphosphonic acid groupings and enables the iron to be separated selectively from the vanadium. None of the documents mentioned in the search report gives any indication that said resin selectively adsorbs iron rather than vanadium. Although D2 describes the high affinity of "Diphonix®" for iron, it does not mention vanadium. The comparative examples of the present application demonstrate that an ion-exchange resin containing diphosphonic acid groupings enables the majority of the iron ions to be removed from the solution with no loss of the vanadium ions from the catalyst.

It follows that the subject matter of independent Claims 1 and 5 as well as the subject matter of dependent Claims 2-4 and 6-8 are considered to be novel and to involve an inventive step.

Since the subject matter of Claim 9 is a method for producing adipic acid using the method as per Claim 1 for recycling the catalyst, said claim and dependent Claims 10-13 are likewise considered to be

novel and to involve an inventive step.

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 9, the term "acid" has been omitted between the words "groupings" and "diphosphonic" and, since Claim 12, which is dependent on Claim 9, and Claims 1 and 5 mention "diphosphonic acid groupings", said term should be inserted for the purpose of clarity (PCT Article 6).



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>R 99065</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 01587</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>08/06/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>11/06/1999</b>
Déposant  <b>RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**SEPARATION SELECTIVE DU FER PAR TRAITEMENT AVEC UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS  
COMPRENANT DES GROUPEMENTS ACIDES DIPHOSPHONIQUES**

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

## Cadre III    TEXTE DE L'ABREGE (suite du p Int 5 de la première feuille)

L'invention concerne un procédé pour séparer sélectivement le fer d'autres ions métalliques notamment des ions présents dans certains catalyseurs d'oxydation. Elle se rapporte également à un procédé de recyclage des catalyseurs dans la réaction d'oxydation d'alcools et/ou cétones en acides carboxyliques et plus particulièrement l'oxydation d'alcools cycliques et/ou cétones cycliques en acides dicarboxyliques tels que l'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone en acide adipique. Ce procédé consiste à traiter la solution contenant le catalyseur d'oxydation, avant son recyclage, par une résine échangeuse d'ions permettant de séparer sélectivement le fer des autres éléments métalliques notamment du cuivre et du vanadium. La résine échangeuse d'ions comprenant des groupements acides diphosphoniques (e.g. Diphonisc)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR 00/01587

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 B01J39/12 C22B3/00 B01J38/74 C07C51/31 C07C51/47

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C22B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 761 636 A (BAYER AG) 12 mars 1997 (1997-03-12) le document en entier	1-13
Y	CHIAORIZIA R ET AL: "Diphonix resin: a review of its properties and applications" SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 32, no. 1-4, 1997, pages 1-35, XP000878996 NEW YORK, NY, US page 2 -page 7 page 29 -page 32	1-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

**° Catégories spéciales de documents cités:**

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 197134            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A43, AN 1971-55098S            XP002130637            &amp; SU 277 766 A (LUBYANITSKI IY OLKHOVSKAY)            abrégé            -----         </p>	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 00/01587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0761636 A	12-03-1997	DE 19533688 A	13-03-1997
		CA 2185089 A	13-03-1997
		DE 59603546 D	09-12-1999
		ES 2140001 T	16-02-2000
		JP 9124545 A	13-05-1997
		US 5723098 A	03-03-1998
SU 277766 A		NONE	

## TRAITEMENT DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Crit-Carières  
B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons  
FRANCE

REÇU - 2 AVR. 2001

Date d'expédition (jour/mois/année) 26 mars 2001 (26.03.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065	
Demande internationale no PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant      ☐ l'inventeur      ☐ le mandataire      ☐ le représentant commun

Nom et adresse

RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

01 47 68 12 34

no de télécopieur

01 47 68 19 11

no de téléimprimeur

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne      ☒ le nom      ☒ l'adresse      ☐ la nationalité      ☐ le domicile

Nom et adresse

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES  
Avenue Ramboz  
F-69190 Saint-Fons  
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

01 47 68 12 34

no de télécopieur

01 47 68 19 11

no de téléimprimeur

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur      ☐ aux offices désignés concernés  
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale      ☒ aux offices élus concernés  
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international      ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Fiona DOHERTY

no de téléphone (41-22) 338.83.38

## TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

D stinataire:  
ESSON, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Crit-Carières  
B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons  
FRANCE

REÇU 02 JAN. 2001

Date d'expédition (jour/mois/année) 21 décembre 2000 (21.12.00)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065			
Demande internationale no PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 15 juin 1999 (15.06.99)	
Déposant RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:  
KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:  
BR,BY,CA,CN,CZ,EP,ID,IN,JP,PL,RO,RU,SG,SK,UA,VN

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 21 décembre 2000 (21.12.00) sous le numéro WO 00/76661

**RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)**

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

**RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))**

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suiss	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

2

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre  
RHODIA SERVICES  
Dir. de la Propriété Industrielle  
Centre de Recherches de Lyon  
BP62  
69192 SAINT-FONS CEDEX  
FRANCE

## PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE  
INTERNATIONAL  
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition  
(jour/mois/année) 19.04.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
R 99065

**NOTIFICATION IMPORTANTE**

Demande internationale No.  
PCT/FR00/01587

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
08/06/2000

Date de priorité (jour/mois/année)  
15/06/1999

Déposant  
RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES et al.

**REÇU 23 AVR. 2001**

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.


#### 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

 Office européen des brevets  
D-80298 Munich  
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Gregoire, J-P

Tél. +49 89 2399-8041





## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Crit-Carières  
B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 26 mars 2001 (26.03.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065	
Demande internationale no PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone 01 47 68 12 34	
	no de télécopieur 01 47 68 19 11	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom	<input checked="" type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz F-69190 Saint-Fons FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone 01 47 68 12 34	
	no de télécopieur 01 47 68 19 11	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Fiona DOHERTY no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 01 mars 2001 (01.03.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/01587	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065
Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 15 juin 1999 (15.06.99)
Déposant GOTTELAND, Patrice etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

12 janvier 2001 (12.01.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Antonia Muller no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE A LA  
REVENDEICATION DE PRIORITE(règles 26bis.1 et 26bis.2 et  
instructions administratives 402 et 409 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Crit-Carières  
B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 octobre 2000 (18.10.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale No. PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)
Déposant RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES etc	

Il est **notifié** au déposant que la mesure suivante a été prise en ce qui concerne la revendication de priorité contenue dans la demande internationale.

1. ☒ **Correction de la revendication de priorité.** Conformément à la communication du déposant reçue le: 10 octobre 2000 (10.10.00), la revendication de priorité suivante a été corrigée comme suit:

FR 15 juin 1999 (15.06.99) 99/07790

- ☐ bien que l'indication du numéro de la demande antérieure manque.  
☐ bien que l'indication suivante figurant dans la revendication de priorité ne soit pas la même que l'indication correspondante figurant dans le document de priorité:

2. ☐ **Adjonction d'une revendication de priorité.** Conformément à la communication du déposant reçue le: , la revendication de priorité suivante a été ajoutée:

- ☐ bien que l'indication du numéro de la demande antérieure manque.  
☐ bien que l'indication suivante figurant dans la revendication de priorité ne soit pas la même que l'indication correspondante figurant dans le document de priorité:

3. ☐ Suite à la **correction** ou à l'**adjonction** de la ou des revendications de priorité visées aux points 1 ou 2, la date de priorité (la plus ancienne) est:

4. ☐ **Revendication de priorité considérée comme n'ayant pas été présentée**

- ☐ Le déposant n'a pas répondu à l'invitation selon la règle 26bis.2.a) (formulaire PCT/IB/316) dans le délai prescrit.  
☐ La communication du déposant a été reçue après l'expiration du délai prescrit selon la règle 26bis.1.a).  
☐ La communication du déposant ne contient pas la correction de la revendication de priorité afin que cette dernière satisfasse aux exigences énoncées à la règle 4.10.

Le déposant peut, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale et sous réserve du paiement d'une taxe, demander au Bureau international de publier des renseignements concernant la revendication de priorité en même temps que la demande internationale. Voir la règle 26bis.2.c) et le Guide du déposant du PCT, volume I, annexe B2(1B).

5. ☐ Au cas où **plusieurs priorités** sont revendiquées, le ou les points ci-dessus concernent la ou les revendications de priorité suivantes:

6. Une copie de la présente notification a été envoyée à l'office récepteur et

- ☒ à l'administration chargée de la recherche internationale (lorsque le rapport de recherche internationale n'a pas encore été établi).  
☒ aux offices désignés (qui ont déjà été avisés de la réception de l'exemplaire original).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé  Fiona DOHERTY
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Crit-Carières  
B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 21 mars 2001 (21.03.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99065	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/01587	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant      ☐ l'inventeur      ☐ le mandataire      ☐ le représentant commun

Nom et adresse RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone 01 47 68 12 34	
	no de télécopieur 01 47 68 19 11	
	no de téléimprimeur	

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne      ☒ le nom      ☐ l'adresse      ☐ la nationalité      ☐ le domicile

Nom et adresse RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone 01 47 68 12 34	
	no de télécopieur 01 47 68 19 11	
	no de téléimprimeur	

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur      ☐ aux offices désignés concernés  
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale      ☒ aux offices élus concernés  
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international      ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: H. Zhou
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01587

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J39/12 C22B3/00 B01J38/74 C07C51/31 C07C51/47

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C22B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 761 636 A (BAYER AG) 12 March 1997 (1997-03-12) the whole document	1-13
Y	CHIARIZIA R ET AL: "Diphonix resin: a review of its properties and applications" SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 32, no. 1-4, 1997, pages 1-35, XP000878996 NEW YORK, NY, US page 2 -page 7 page 29 -page 32	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2000

Date of mailing of the international search report

20/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No.

PCT/FR 00/01587

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 197134            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A43, AN 1971-55098S            XP002130637            &amp; SU 277 766 A (LUBYANITSKI IY OLKHOVSKAY)            abstract         </p>	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 00/01587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0761636 A	12-03-1997	DE 19533688 A	13-03-1997
		CA 2185089 A	13-03-1997
		DE 59603546 D	09-12-1999
		ES 2140001 T	16-02-2000
		JP 9124545 A	13-05-1997
		US 5723098 A	03-03-1998
SU 277766 A		NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 00/01587

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 B01J39/12 C22B3/00 B01J38/74 C07C51/31 C07C51/47		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J C22B C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 761 636 A (BAYER AG) 12 mars 1997 (1997-03-12) le document en entier	1-13
Y	CHIARIZIA R ET AL: "Diphonix resin: a review of its properties and applications" SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 32, no. 1-4, 1997, pages 1-35, XP000878996 NEW YORK, NY, US page 2 -page 7 page 29 -page 32	1-13
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  12 septembre 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  20/09/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Zuurdeeg, B



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01587

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 197134            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A43, AN 1971-55098S            XP002130637            &amp; SU 277 766 A (LUBYANITSKI IY OLKHOVSKAY)            abrégé         </p>	1-13